外加电位对 X90 钢及其焊缝在近中性土壤模拟溶液中应力腐蚀行为的影响*

苑洪钟 [1,2] 刘智勇 [1,2] 李晓刚 [1,2,3] 杜翠薇 [1,2]

1 北京科技大学腐蚀与防护中心 北京 100083

2 北京科技大学腐蚀与防护教育部重点实验室 北京 100083

3 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201

摘 要 采用慢应变速率拉伸（SSRT）实验、动电位极化技术和 SEM 观察等方法，研究了 X90 钢基体和焊缝在近中性土壤模拟溶液中不同阴极保护电位下的应力腐蚀行为。结果表明：X90 管线钢及其焊缝组织在近中性土壤模拟溶液中均具有一定的应力腐蚀敏感性，裂纹扩展为穿晶腐蚀裂纹；应力腐蚀开裂（SCC）的裂纹萌生与扩展与外加保护电位有关。在 OCP~-1000mV 的电位范围内，X90 钢的 SCC 机制均为阳极溶解（AD）+氢脆（HE）的混合机制，在 OCP 下由于 AD 作用较强从而 SCC 敏感性较明显，在-800mV 下由于 AD 和 HE 作用均较弱而导致 SCC 敏感性最低，而在-900mV 时由于 HE 作用明显增强而具有最高的 SCC 敏感性；在相同电位条件下，焊缝的 SCC 敏感性高于母材。

关键词 X90 钢，近中性土壤环境，电化学行为，应力腐蚀开裂

中图分类号 TG174 **文章编号** 0412-1961(2017)00-0000-00

Influence of Applied Potential on the Stress Corrosion Behavior of X90 Pipeline Steel and Its Weld Joint in Simulated Solution of Near Neutral Soil Environment*

YUAN Hongzhong [1,2], *LIU Zhiyong* [1,2], *LI Xiaogang* [1,2,3], *DU Cuiwei* [1,2]

1 Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2 Key Laboratory of Corrosion and Protection of Ministry of Education, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

3 Material Technology and Engineering Research Institute of Ningbo, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

Correspondent: LIU Zhiyong, Associate professor, Tel: (010)62333931, E-mail: liuzhiyong7804@ustb.edu.cn

Supported by National Basic Research Program of China (973 Program project, No. 2014CB643300), National Natural Science Foundation of China (No.51471034 and No.51131001) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities(No.FRF-TP-15-047A3）

Manuscript received 2016-11-22, in revised form 2017-01-05

ABSTRACT Pipe is the main mode of transportation of oil and gas contemporary, its security and reliability has an important influence on the smooth development of regional economy and even the security situation. For decades, quite a number of researches have been mainly focusing on various factors on the stress corrosion cracking (SCC) of both high and middle strength pipeline steels in soil or underground water conditions, but the division of the sensitive potential ranges which determining the different SCC mechanisms was rarely reported. Soil environmental stress corrosion cracking (SCC) of pipeline steel in the process of service operation is one of the biggest security hidden dangers. The external environment SCC of pipeline steel mainly include two modes, high pH SCC and close to neutral pH SCC. Among them, the high pH SCC occurred mainly in CO_3^{2-} / HCO_3^- under the coating of liquid, the mechanism of cracking is widely regarded as membrane rupture, crack tip anodic dissolution mechanism; nearly neutral pH SCC occurred mainly in the coating containing low concentration of HCO_3^- resident fluid or groundwater environment. Due to pipe in the process of serving for a long time, pipeline external coating damage and strip defects are common, under the joint action of the applied potential and soil medium, SCC will generally occur in nearly neutral pH environment, which lead to high strength pipeline steel in our country has

资助项目 国家重点基础研究发展计划项目 No. 2014CB643300，国家自然科学基金项目 Nos. 51471034 和 51131001 及中央高校基本科研业务费专项 No.FRF-TP-15-047A3

收稿日期 2016-11-22，定稿日期 2017-01-05

作者简介 苑洪钟，男，1989 年生，硕士生

通讯作者 刘智勇，liuzhiyong7804@ustb.edu.cn，主要从事材料应力腐蚀行为及机理研究

DOI 10.11900/0412.1961.2016.00530

serious risk in nearly neutral pH SCC. As a new generation of high strength pipeline steel, the X90 steel probes into its SCC sensitivity at different applied potentials in a certain pH environment is of great significance. In this work, the SCC behavior as well as its mechanism of X90 pipeline steel and its weld joint in an simulated solution of the near neutral soil environment (NS4 solution) were studied by slow strain rate tensile tests (SSRT), potentiodynamic polarization tests and SEM observation of fracture surfaces. The results showed that both the as received X90 pipeline steel and its weld joint have obvious SCC susceptibilities, which initiated and extended in transgranular cracking mode under different applied potentials. Within the potential ranges from OCP to -1000 mV, the SCC mechanism of both X90 steel and its weld joint microstructures are a combined mechanisms of anodic dissolution (AD) and hydrogen embrittlement (HE), i.e. the AD+HE mechanism. The SCC susceptibility is apparent under the OCP due to a strong AD effect. At -800 mV, the SCC susceptibility comes to a minimum due to AD and HE are weaker, and it presents the highest SCC susceptibility at -900 mV because the HE effect was greatly enhanced. The SCC susceptibility of the weld organization is higher than the base metal, which may be related to organization phase transformation in the welds and metallurgical reaction.

KEY WORDS X90 pipeline steel, near neutral soil environment, electrochemical behavior, stress corrosion cracking

管道输送是当代石油和天然气的主要运输方式，其安全性和可靠性对区域经济的平稳发展乃至安全局势具有重要影响[1-4]。通过技术创新及采用更高压力和更高强度的管道，天然气长距离输送成本得到降低[5]。随着输气管道输送压力的不断提高，要求采用更高强度的管线钢。X70 钢和 X80 钢已经在西气东输工程中正式使用，X90 钢是继 X80 钢和 X100 钢之后开发研制的新一代管线钢，目前尚未投入批量生产，对其研究主要集中在其力学性能、微观组织、焊接性能等方面，关于 X90 级管线钢在服役环境中的服役安全性的研究甚少。土壤环境应力腐蚀开裂（SCC)是管线钢在服役运行过程中最大的安全隐患之一[6,7]。管线钢的外部环境 SCC 主要包括高 pH SCC[8]和近中性 pH SCC[9]等两种模式。其中，高 pH SCC 主要发生在含 CO_3^{2-}/HCO_3^- 的涂层下滞留液（pH 值范围为 8.0-12.5）中，其开裂机理被普遍认为是膜破裂-裂尖阳极溶解机理[10,11]；近中性 pH SCC 主要发生在含较低浓度 HCO_3^-的涂层下滞留液或地下水环境（pH 值范围为 5.5-7.5）中[12]。由于管道长期服役过程中，管道外部涂层破损和剥离缺陷普遍存在，在外加电位和土壤介质的共同作用下，近中性 pH 环境 SCC 会普遍发生，导致我国高强管线钢存在严重的近中性 pH SCC 风险[13]。目前，人们对其机理的认识尚不完全清楚，没有达成广泛的共识，但越来越多的证据表明其机制为阳极溶解（AD）和氢脆（HE）的复合机制[14-16]。此外，对不同钢级管线钢的 SCC 行为对比发现，管线钢的强度增加会明显导致其抗 SCC 的性能降低[12,17]。研究[18-20]发现，SCC 经常发生在焊缝附近，这可能与焊缝附近存在微观组织变化和残余应力有关。因此，开展 X90 钢及其焊缝组织在近中性 pH 土壤环境中的模拟实验研究，探索其机理和规律是十分必要的。

本工作采用慢拉伸、动电位极化和 SEM 观察等方法，探索了 X90 钢及其焊缝组织在近中性 pH 土壤环境中发生 SCC 的规律和机理，为 X90 钢的工程应用提供数据和实验支持。

1 实验方法

实验采用 X90 管线钢，主要化学成分(质量分数，%，下同)为 C 0.06, Si 0.100, Mn 1.90, P 0.011, S 0.0001, Nb 0.036,（Ni+Cr+Mo+Ti）<1.0, Fe 余量。焊丝熔敷金属的主要化学成分为 C 0.05, Mn 1.7, Si 0.3, P 0.012, S 0.005,（Ni+Cr+Cu）<1.0, Mo 0.3, Ti+B 0.02, Fe 余量。将切好的试样用镶嵌粉镶嵌，然后用水砂纸逐级打磨至 2000#后抛光，用 4%（体积分数）硝酸酒精侵蚀，用 Polyvar MET 金相显微镜（OM）观察试样显微组织。实验溶液采用 NS4 模拟溶液，其化学组成为：$NaHCO_3$ 0.483g/L, KCl 0.122g/L，$CaCl_2$ 0.137g/L，$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.131g/L[12]。溶液采用去离子水和分析纯浓度的药剂配置，溶液配好后通入 5% CO_2+95% N_2 混合气体 1h 除氧并使 pH 值稳定在 6.0 左右，密封备用。实验过程中溶液中持续通入 5% CO_2+95% N_2 以维持近中性 pH 环境，所有实验在（23±1）℃下进行。

X90 钢的慢应变速率拉伸（SSRT)实验在 WDML-3 型微机控制慢应变速率拉伸实验机上进行。试样尺寸按照 GB/T 15970.3 标准确定，实验前将试样编号并用水砂纸将试样测试区域表面打磨至 1500#，打磨方向与拉应力方向一致，然后依次用丙酮、去离子水和酒精清洗并冷风吹干后放入干燥器中干燥 24 h 备用。SSRT 实验前，试样封在测试体系中预浸泡 24 h 使试样表面极化状态达到稳定。在溶液中预极化 24 h 后，对拉伸

试样施加约 1000 N 的预加载荷 1 h 后开始拉伸，拉伸速率为 1×10^{-6} s^{-1}。预极化及 SSRT 过程中依据不同实验条件施加不同的外加电位。外加电位采用三电极体系，工作电极为 X90 钢试样，辅助电极为 Pt 片（CE），参比电极为饱和甘汞电极（SCE）。本工作所有电位值均相对于 SCE 电极电位。试样断裂后立即取出试样并对断口进行清洗，采用 FEI Quanta250 型扫描电镜（SEM）对断口及侧边区域进行观察，然后将断口附近区域沿轴向剖开观察内部裂纹的扩展情况。

为了辅助分析不同电位条件下 SCC 的机制，进行极化曲线测试。电化学实验在 PARSTAT2273 电化学工作站进行，采用三电极体系，X90 钢试样为工作电极，SCE 为参比电极，Pt 片为辅助电极，测试电位范围为相对于开路电位-800~-1000mV。测试溶液为 NS4 溶液，试样包括 X90 钢母材和焊缝等 2 种试样，其工作面尺寸为 1cm×1cm。每种条件下分别进行快速率和慢速率扫描 2 种极化曲线，快扫速率 50mV/s，用以模拟裂纹尖端的电化学行为；慢扫速率 0.5mV/s，用以模拟非裂尖区域的电化学行为[21]。

2 实验结果

2.1 显微组织

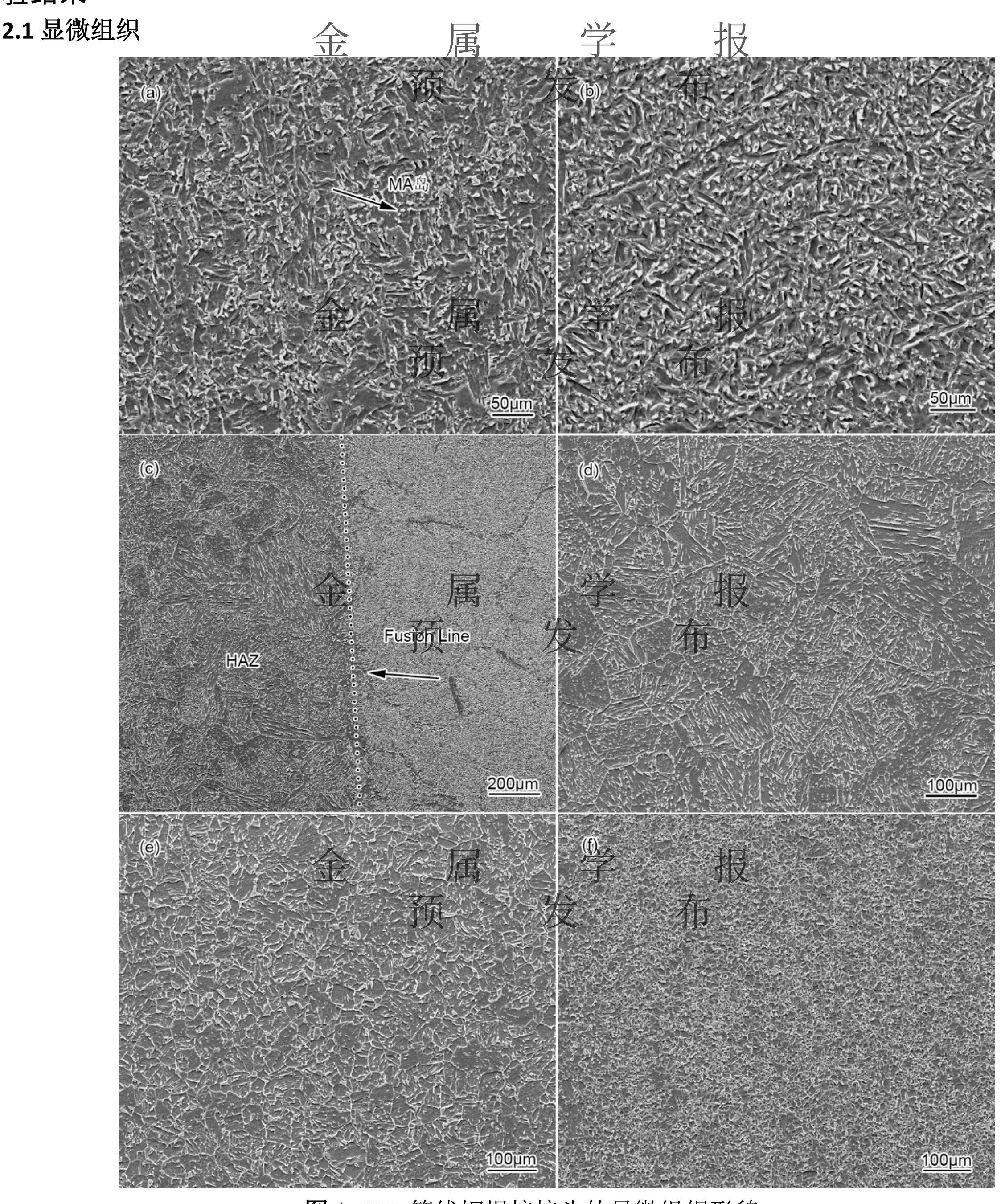


图 1 X90 管线钢焊接接头的显微组织形貌

Fig.1 The different zones microstructure of welded X90 pipeline steel

(a) base metal, (b) weld joint, (c) fusion zone, (d) coarse grain hardening zone, (e) coarse grain softening zone, (f) fine grain zone

X90 钢母材和焊缝及热影响区的显微组织如图 1 所示。母材显微组织由针状铁素体-贝氏体和细小的 MA 岛组成（图 1a），后者起细化晶粒和强化作用；焊缝的显微组织则主要由针状铁素体和粒状贝氏体组织组成（图 1b）；其热影响区（HAZ）从熔合线至母材依次为靠近熔合线区域（图 1c）的粗大的片状贝氏体和铁素体的粗晶硬化组织（图 1d）、晶粒尺寸相对较小的等轴铁素体和片状贝氏体的粗晶软化组织（图 1e）、以及向母材过渡的铁素体细晶组织（图 1f）。

2.2 应力应变曲线

X90 钢母材和焊缝试样在 NS4 溶液中不同电位下的 SSRT 实验的应力-应变曲线如图 2 所示。可以看出，X90 钢母材和焊缝在不同条件下的应力-应变曲线变化规律较为一致，在溶液中不同电位下的应力-应变曲线的延伸率均较空气中的出现明显下降，且随着外加电位的负移延伸率呈降低趋势，但-800mV 下的延伸率均高于 OCP 和-900mV 条件下的。同时，对比母材和焊缝的应力-应变曲线可见，焊缝区域的延伸率较高，这是由于焊缝及其热影响区（HAZ）存在铸态及再结晶区，消除了管线钢的包辛格效应的影响，导致其延伸率较高。这表明，X90 钢母材和焊缝在近中性土壤模拟溶液中均具较明显的应力腐蚀敏感性。

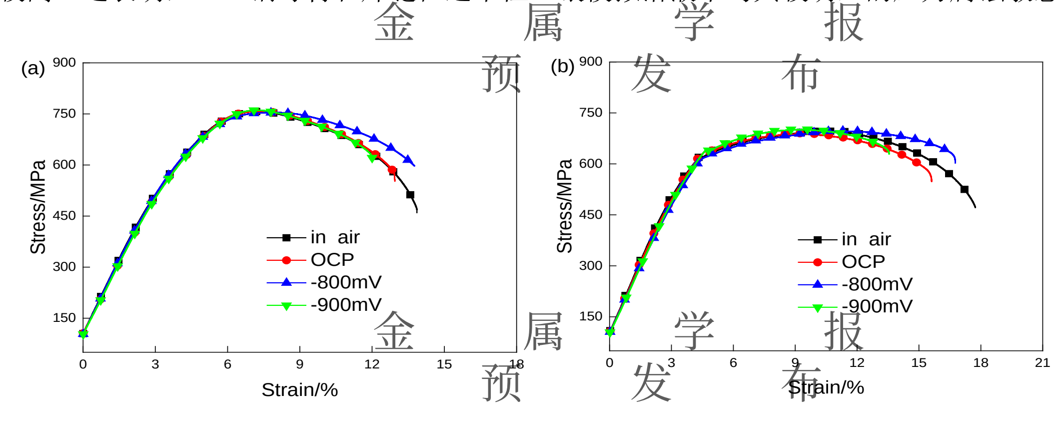


图 2 X90 管线钢母材及焊缝的 SSRT 曲线

Fig.2 Slow strain rate testing (SSRT) curves of base metal (a) and weld joint (b) of X90 pipeline steel

为了表征 X90 钢在土壤模拟溶液中的 SCC 敏感性，根据试样断裂前后测量出的试样尺寸变化，计算出试样的延伸率损失系数 I_δ 和断面收缩率损失系数 I_ψ，作为 SCC 敏感性指标，表达公式如下:

$$I_\delta=(1-\delta_s/\delta_0)\times 100\% \quad (1)$$

$$I_\psi=(1-\psi_s/\psi_0)\times 100\% \quad (2)$$

式中，δ_s 与 δ_0 分别代表溶液与空气中 SSRT 后的延伸率，ψ_s 与 ψ_0 分别代表溶液与空气中 SSRT 后的断面收缩率。I_δ 和 I_ψ 的计算结果如图 3 所示。可以看出，在外电位-900mV 条件下 X90 钢的应力腐蚀敏感性指数明显高于其它电位下的结果，开路电位下次之，和-800mV 条件下的 SCC 敏感性指标比较接近，但前者略高于后者。而且焊缝在不同电位下的应力腐蚀敏感性基本上高于母材。这表明，实验所用 X90 管线钢在近中性土壤模拟介质中具有明显的 SCC 敏感性，其 SCC 行为具有氢脆机制的明显特征。但是在弱外加阴极电位（-800mV）时由于存在氢致塑性（HIP）的影响[15]，X90 钢的母材与焊缝的 I_δ 和 I_ψ 在所测试的 3 种电位条件下是最低的。

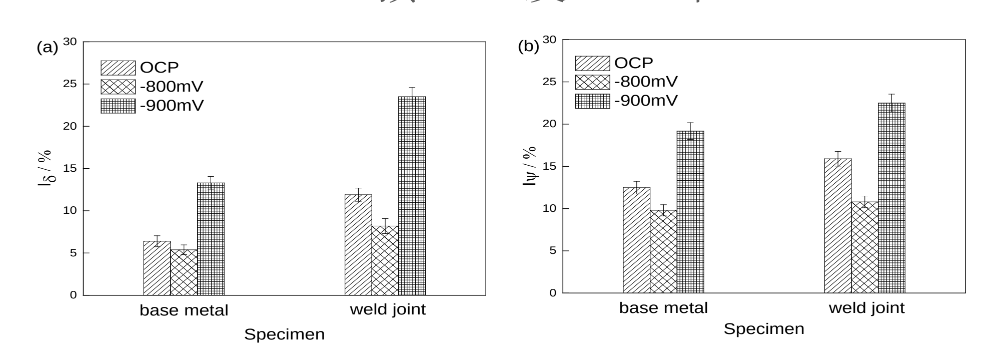


图 3 X90 钢母材和焊缝的延伸率损失 I_δ 和断面收缩率损失 I_ψ

Fig.3 Loses of reduction in elongation I_δ (a) and area I_ψ (b) of the base metal and weld joint of X90 steel

2.3 断口及裂纹观察

为了进一步分析外加电位对 X90 钢及其焊缝应力腐蚀行为的影响，对 SSRT 试样断口进行 SEM 观察，结果如图 4 和 5 所示。可以看出，在空拉条件下，断口截面以韧窝状为主（图 4a 和图 5a)，韧窝分布均匀，有些大韧窝中含有小韧窝，底部有孔洞存在，无解理形貌，无应力腐蚀开裂的迹象；在不同电位下的断口形貌均有部分区域出现脆性断裂形貌（图 4b、c 和图 5b、c），但开路电位和-800mV 条件下，焊缝和母材的脆性区域形貌接近，均以脆性断口为主，但脆性区之间存在一定的韧窝形貌，表现出较弱的应力腐蚀开裂迹象。在-900mV 电位条件下，断口呈现明显的脆性特征，且母材和焊缝试样断口均存在发源于主裂纹的二次微裂纹，表现出明显的氢致开裂（HIC）特征（图 4d 和图 5d）。断口结果与 SCC 敏感性测试结果相符，表明 X90 钢在较负的阴极电位下具有明显氢脆机制的 SCC 特征。

SSRT 实验后的试样侧面形貌如图 6 所示。可见，在不同测试条件下 X90 钢及其焊缝试样侧面的形貌相似，均存在不同程度的二次裂纹，裂纹密度或尺寸均随着外加电位的降低呈增加趋势。在 OCP 下侧面二次裂纹较少，且明显伴生点蚀，表明此种状态下 SCC 的萌生受阳极溶解（AD）过程的影响较大；在-800mV 条件下试样表面腐蚀迹象非常轻微，但裂纹萌生密度明显增加，裂纹长度均较小，说明弱的阴极电位有助于裂纹萌生，但由于缺乏阳极溶解的驱动力，裂纹长大较困难，这是该电位下 SCC 敏感性指标较低的原因之一。当外加电位为-900mV 时，SCC 不仅密度较高，裂纹长度明显增加，与-800mV 时相比，该电位下试样表面的 AD 过程进一步被抑制，析氢作用加强；这表明析氢作用会促进 X90 钢及其焊缝的 SCC 过程，因此在该电位条件下，X90 钢的延伸率损失系数 I_δ 和断面收缩率损失系数 I_ψ 最大。

为了确定 X90 钢及其焊缝材质在近中性土壤介质中的 SCC 扩展模式，用以辅助分析 SCC 机理及对比母材和焊缝 SCC 行为差异，对不同条件下 SSRT 试样的裂纹萌生处的截面形貌进行了观察，结果如图 7 所示。由图可见，SCC 深度随着外加电位的负移呈增加趋势，但对比图 7a1~c1 和 a2~c2 两组图可见，相同测试条件下焊缝试样的 SCC 深度明显高于母材试样，这进一步确定了 X90 钢焊缝比母材具有更高的 SCC 敏感性。同时，由图 7a1 之外的分图可见，SCC 在不同条件下均以穿晶模式扩展，其特征符合管线钢在近中性介质中 SCC 扩展的一般特征，表明其裂纹扩展具有 HE 作用机制特征。不过由图 7a1 和 b1 可见，试样表面存在明显的 AD 作用特征，特别是图 7b1 显示裂纹符合由点蚀底部萌生的特点，表明在较弱的外加阴极电位下 X90 钢 SCC 的萌生和早期扩展受 AD 过程影响明显。此外，由图 7b2 和 c2 可见，随着外加电位越负，SCC 裂尖越尖、裂纹越深，说明随着外加电位的降低，裂纹的扩展阻力降低，SCC 敏感性增强。因为阴极电位会引起氢的析出，且电位越负氢的析出量越多，上述 SCC 形貌特征表明在外加电位较负时（如-900 mV），HE 对 SCC 的影响加重。

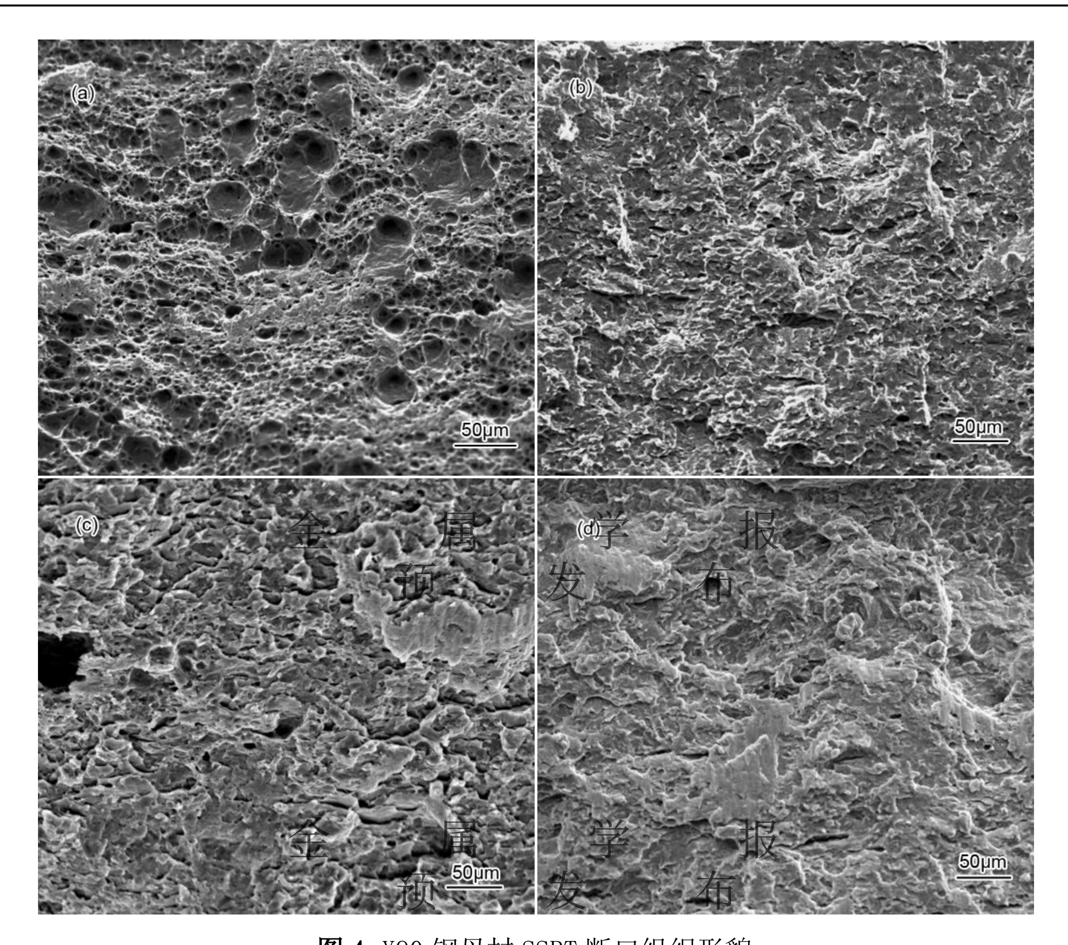


图 4 X90 钢母材 SSRT 断口组织形貌

Fig.4 Base metal fractographs of X90 steel fractured by SSRT

(a) in air, (b) open circuit potential, (c)-800mV, (d)-900mV

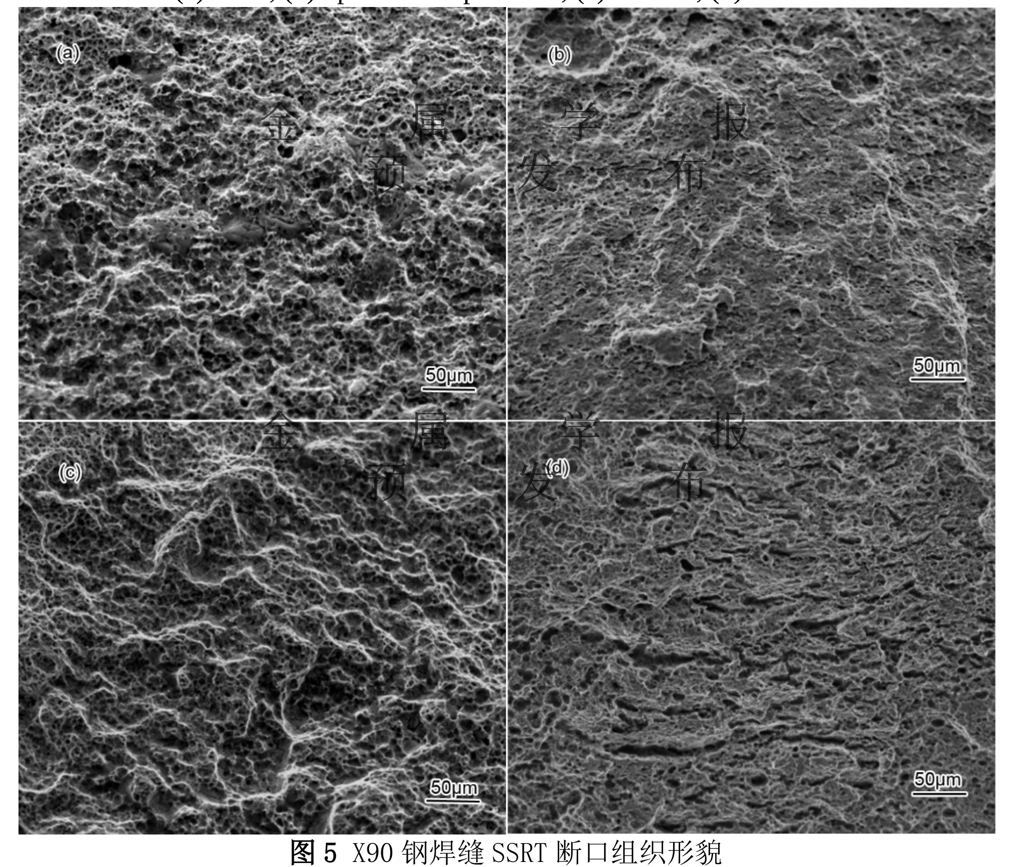


图 5 X90 钢焊缝 SSRT 断口组织形貌

Fig.5 Weld joint fractographs of X90 steel fractured by SSRT

(a) in air, (b) open circuit potential, (c) -800mV, (d) -900mV

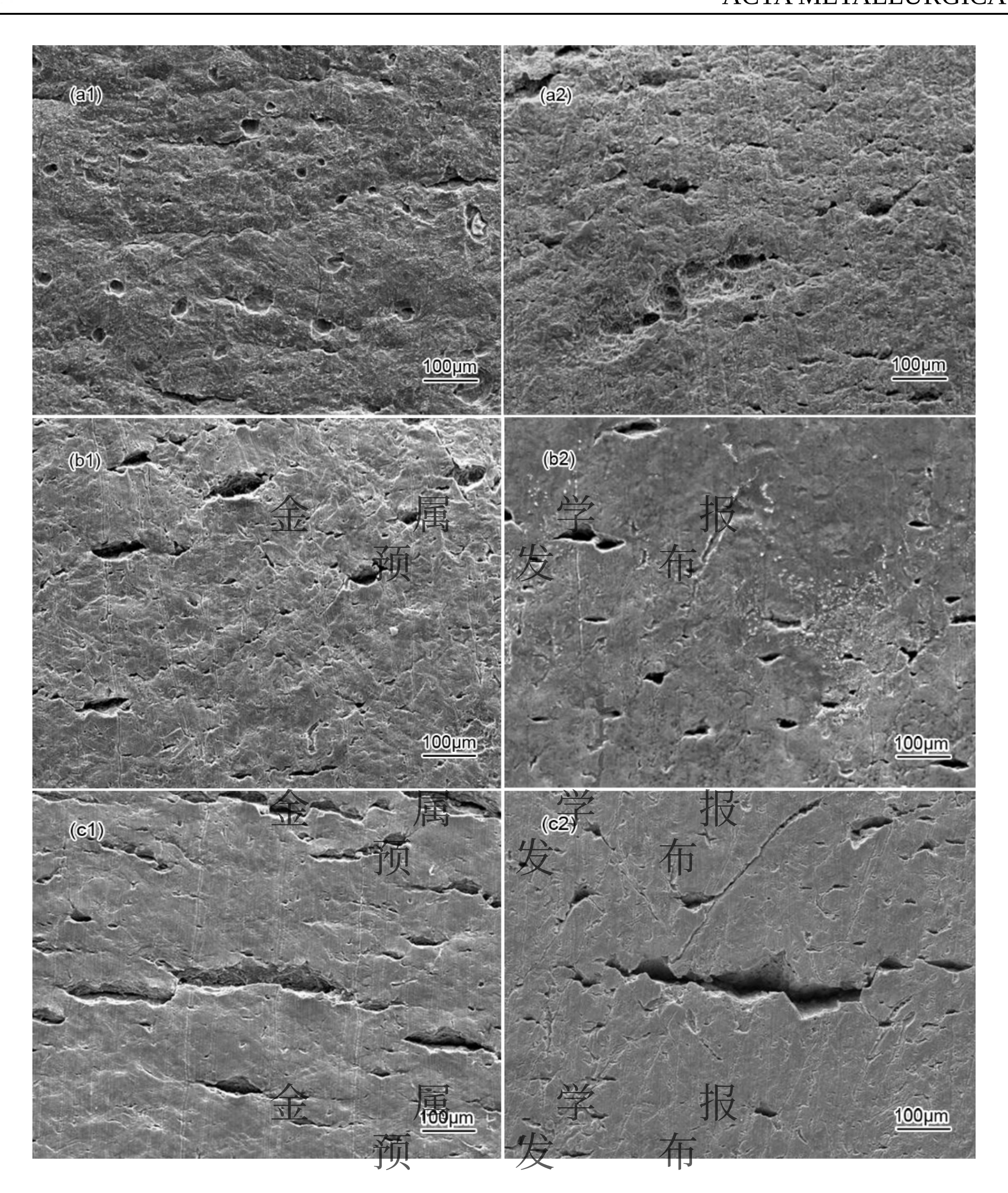


图 6 X90 钢母材及其焊缝 SSRT 试样断口侧边 SEM 像

Fig.6 SEM images of the side surface of the SSRT samples near main fractures of base metal (a1, b1, c1) and its weld joint (a2, b2, c2) of the X90 steel at open circuit potential (a1, a2), -800mV (b1, b2) and -900mV (c1, c2), respectively

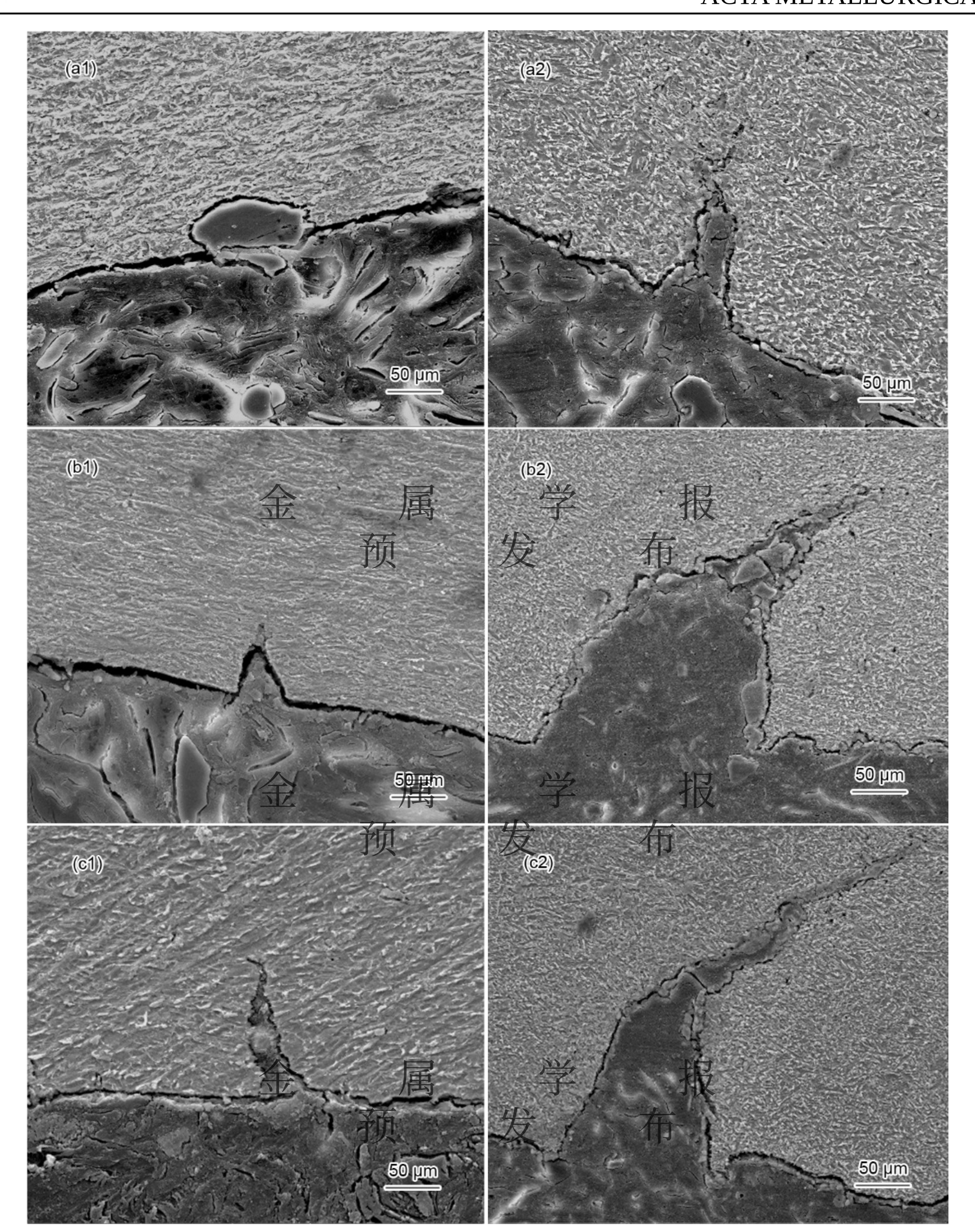


图 7 X90 钢母材及其焊缝试样在近中性土壤模拟溶液中不同外加电位下的 SCC 截面形貌

Fig.7 Cross-section SEM images of the SCC of base metal (a1,b1,c1) and its weld joint (a2,b2,c2) of X90 steel at open circuit potential (a1,a2) , -800mV (b1,b2) and -900mV (c1,c2), respectively

2. 4 极化曲线测量

在前期工作[21]中，作者通过改进快慢扫极化曲线分析 SCC 电化学机理的方法，提出了广义的 Parkins 理论。该理论认为，快速扫描时试样表面无法充分极化或被腐蚀产物膜覆盖，一定扫描速率（通常不低于 50mV/s）的极化行为能够反映 SCC 裂纹尖端的电化学特性，而慢扫极化曲线则反映了非裂尖区域的电化学行为。因而可根据两种扫描速率的极化曲线的差异来判断不同外电位条件下 SCC 裂纹的机制，并可以结合 SSRT 试样建立 SCC 敏感性评价体系[21]。本实验对 X90 钢及其焊缝组织在近中性土壤模拟溶液中分别进行快慢速率扫描得电化学极化曲线，结果如图 8 所示。

由图 8 可见，X90 钢母材和焊缝试样的非裂尖区域（慢速极化曲线）和裂纹尖端（快速极化曲线）的电化学行为相似，依据快扫极化曲线和慢扫极化曲线的零电流电位的差异可以将外加电位分为 3 个区域。其中在开路电位（E_{corr}）以上，快扫曲线和慢扫极化曲线均为阳极曲线，表明 SCC 萌生（即非裂尖区域的电化学过程）和裂纹扩展（即裂尖区域的电化学过程）均受阳极过程控制，其 SCC 机制为 AD 过程。在快扫极化曲线零电流电位和 E_{corr} 之间，非裂尖区域（慢扫曲线）发生阴极析氢和吸氧反应的混合过程，析氢过程会促进 SCC 形核和扩展，即非裂尖区域会强化 SCC 的氢脆（HE）机制，而裂尖区域（快扫曲线）发

生非稳态的阳极溶解（AD）过程，直接促进裂尖的阳极溶解扩展，即此电位区域的 SCC 机制为 AD+HE 的混合机制。从该电化学特征判断，开路电位、-800mV 和-900mV 等 3 种测试条件均处于 AD+HE 机制电位区域。在快扫极化曲线零电流电位（大约-1000mV）以下，裂尖和非裂尖区域的电化学过程均为阴极析氢过程，表明 SCC 机制以 HE 过程为主，亦即此电位范围内 X90 钢的氢脆敏感性大大增强。

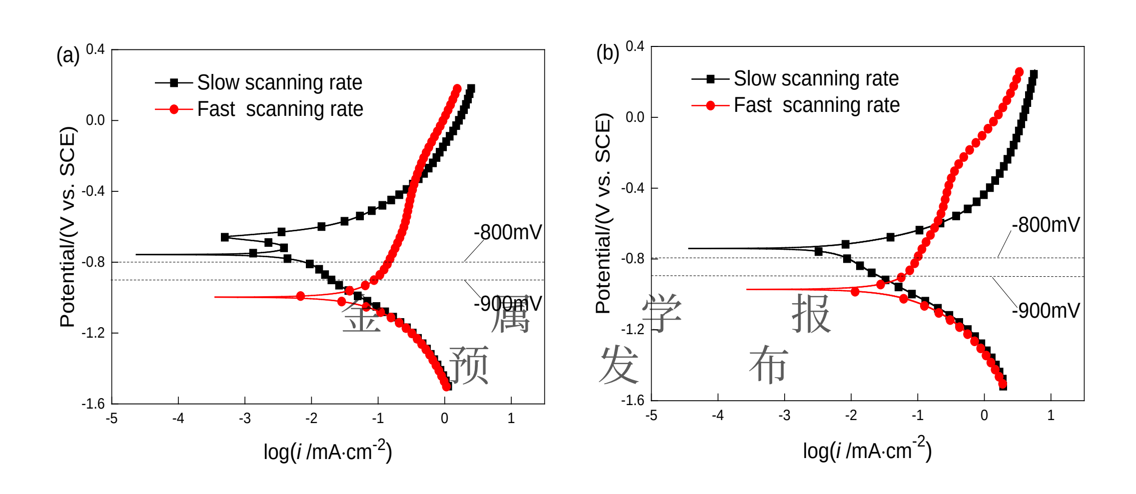


图 8 X90 钢母材和焊缝在近中性土壤模拟溶液中的快慢扫极化曲线

Fig.8 Fast and slow scanning rate polarization curves of base metal(a)and its weld joint(b) of X90 steel in simulated solution of near neutral soil environment

3 分析讨论

本研究所涉及的 NS4 溶液是管线外部涂层剥离下滞留液的一种模拟溶液。其形成于阴极保护不足且涂层的屏蔽性较好的条件下，因此该溶液处于无溶解氧状态。NS4 溶液主要含有 HCO_3^-，H_2CO_3 和 H^+的酸性土壤模拟溶液，其中 H_2CO_3 来源于 HCO_3^-的水解产物。在除氧条件下，其阴极电化学过程为[22-24]:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (3)$$

$$2H_2CO_3 + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HCO_3^- \quad (4)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (5)$$

其阳极过程主要为 Fe 的阳极溶解：

$$Fe + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2e^- \quad (6)$$

$Fe(OH)_2$ 经长期脱水反应可部分转化为 FeO。在微量溶解氧的作用下，部分 $Fe(OH)_2$ 容易被进一步氧化成为 FeOOH：

$$Fe(OH)_2 \rightarrow FeOOH + H^+ + e^- \quad (7)$$

因此，在近中性无氧介质中的腐蚀产物通常为灰绿-灰褐色的致密产物层。该产物层成分不能通过常规 XRD 等分析方法测试，因为其过程中 $Fe(OH)_2$ 会进一步氧化成 FeOOH 并进一步生成 Fe_3O_4、Fe_2O_3 等腐蚀产物，从而造成对腐蚀机理的错误理解。随着外加电位的降低，阴极反应（式 3~5）会得到加强，而阳极反应（式 6 和 7）会被抑制。但在混合电位区间，由于裂纹尖端的非稳态电化学过程，上述阳极过程会继续发生，直至外加电位降至阴极析氢电位（本文约为-1000mV）以下，非裂尖区域表面及浅裂纹的裂尖区域才均为阴极析氢过程控制，其 SCC 机制主要为 HE 机制（图 8）。但在深裂纹内部外加电位的影响会受到不同程度的屏

蔽，因此对于深裂纹，无论外加电位处于混合电位控制区还是纯析氢电位区，其裂尖电化学过程均为非稳态的阳极过程和阴极析氢过程的混合过程[25-27]。此时，当裂纹发生不连续扩展时，裂尖由于位错滑移溢出或位错露头的运动会导致新鲜金属表面不断露出，在阴极电位下由于非稳态电化学作用会发生瞬时阳极溶解过程，促进裂纹扩展[28]。同时，裂尖应力集中导致的局部拉应力增加会促进阴极反应进行[29]。上述过程的综合作用形成了 X90 钢在近中性土壤模拟介质中的 SCC 机理，即在混合电位区为 AD+HE 机制，在纯析氢电位区浅裂纹为 HE 机制，深裂纹内仍为 AD+HE 机制[30]。综上所述，在本研究所采用的 3 种电位下，SCC 的机制均为 AD+HE 机制，但由于 AD 和 HE 在不同电位下的作用比重不同，导致随着阴极电位的降低，SCC 敏感性呈增大趋势，但在-800mV 时由于同时具有较弱的 AD 和 HE 作用而导致该电位下的 SCC 敏感性最低（图 3 和图 6）。

同时，虽然 SCC 的机理一致，但 X90 钢焊缝和母材的 SCC 行为受组织的影响很大（图 2-图 4）。X90 钢母材和焊缝的成分较为接近，其母材由针状铁素体-贝氏体和细小的 MA 岛组成，而其焊缝组织则主要由针状铁素体和粗大的粒状贝氏体组织组成（图 1）。当这两种组织的试样在 3 种电位下发生 SCC 时，其组织结构对 AD 和 HE 过程的不同影响，导致了二者 SCC 行为的差异。但由于母材区在管道制管过程中发生了较大的预应变，与焊缝及热影响区组织相比具有更高的局部残余应变区（亦即电化学活性点），从而导致这些区域更容易发生局部阳极溶解而诱发点蚀和 SCC（图 6a1、b1 和 c1）；而焊缝及热影响区由于热输入的影响导致材料变形的残余应力和残余应变发生了改变而成为铸态或者再结晶组织，这种组织的电化学活性点密度减少，从而导致其点蚀和 SCC 裂纹萌生密度较低（图 6a2、b2 和 c2）。但是，裂纹萌生后，由于母材的组织更为细小均匀，其裂纹萌生时的局部阳极溶解速率较低，且在相同深度上具有更多的界面和位错密度，导致 H 陷阱密度增加且 H 的扩散路径增长，进而导致 HE 作用降低，因此母材的裂纹生长速度较慢（图 7）。

此外，SCC 的扩展可以分为初始扩展阶段和快速扩展阶段，并受到应力和电化学作用的共同影响[31,32]。在裂纹扩展初期，点蚀诱导裂纹形核，裂纹扩展速率较慢，此时主要受应力和阳极溶解机制共同控制；当裂纹达到一定长度后，逐渐进入快速扩展阶段，此时主要受氢脆和应力的协同作用，表现为脆性开裂的特征[33-35]（如图 4 和 5）。从图 7 和 8 可以看出，相对于开路电位，在裂纹扩展初期，-800mV 电位条件下裂纹扩展速率更快，长度更长；在快速扩展阶段，-900mV 电位条件下裂纹扩展速率更快，裂尖更尖，表现出较强的 SCC 敏感性。此外，从图 4 和图 5 可以看出，焊缝的 SCC 敏感性高于母材，随着外加电位的降低，裂纹扩展更加迅速。

4 结论

（1）X90 管线钢及其焊缝组织在近中性土壤模拟溶液中均具有一定的应力腐蚀敏感性，裂纹扩展为穿晶裂纹；在相同电位条件下，X90 钢焊缝的 SCC 敏感性高于母材。

（2）X90 管线钢及其焊缝组织在近中性土壤模拟溶液中的 SCC 敏感性作用与外加保护电位有关。在 OCP~-900mV 的电位范围内，X90 钢的 SCC 机制均为 AD+HE 的混合机制，在 OCP 下由于 AD 作用较强而 SCC 敏感性较明显，在-800mV 下由于 AD 和 HE 作用均较弱而导致 SCC 敏感性最低，而在-900mV 时由于 HE 作用明显增强而具有最高的 SCC 敏感性。

参考文献

[1] Mohd M H, Paik J K. Investigation of the corrosion progress characteristics of offshore subsea oil well tubes [J]. Corros. Sci., 2013, 67: 130-141

[2] Caleyo F, Valor A, Alfonso L, et al. Bayesian analysis of external corrosion data of non-piggable underground pipelines [J]. Corros. Sci., 2015, 90: 33-45

[3] Dang D N, Lanarde L, Jeannin M, et al. Influence of soil moisture on the residual corrosion rates of buried carbon steel structures under cathodic protection [J]. Electrochim. Acta., 2015, 176: 1410-1419

[4] Wu T Q, Yan M C, Xu J, et al. Mechano-chemical effect of pipeline steel in microbiological corrosion [J]. Corros. Sci., 2016, 108: 160-168

[5] Liu Q L, Venezuela J, Zhang M X, et al. Hydrogen trapping in some advanced high strength steels [J]. Corros.

Sci., 2016, 111: 770-785

[6] Liu Z Y, Li X G, Du C W, et al. Effect of inclusions on initiation of stress corrosion cracks in X70 pipeline steel in an acidic soil environment [J]. Corros. Sci., 2009, 51: 895-900

[7] Yan M C, Sun C, Xu J, et al. Role of Fe oxides in corrosion of pipeline steel in a red clay soil [J]. Corros. Sci., 2014, 80: 309-317

[8] Liang P, Li X, Du C, et al. Stress corrosion cracking of X80 pipeline steel in simulated alkaline soil solution [J]. Mater. Des., 2009, 30: 1712-1717

[9] Yan M C, Xu J, Yu L B, et al. EIS analysis on stress corrosion initiation of pipeline steel under disbonded coating in near-neutral pH simulated soil electrolyte [J]. Corros. Sci., 2016, 110: 23-34

[10] Javidi M, Horeh S B. Investigating the mechanism of stress corrosion cracking in near-neutral and high pH environments for API 5L X52 steel [J]. Corros. Sci., 2014, 80: 213-220

[11] Alamilla J L, Espinosa-Medina M A, Sosa E. Modelling steel corrosion damage in soil environment [J]. Corros. Sci., 2009, 51: 2628-2638

[12] Xu L Y, Cheng Y F. An experimental investigation of corrosion of X100 pipeline steel under uniaxial elastic stress in a near-neutral pH solution [J]. Corros. Sci., 2012, 59: 103-109

[13] Chen X, Li X G, Du C W, et al. Effect of cathodic protection on corrosion of pipeline steel under disbonded coating [J]. Corros. Sci., 2009, 51: 2242-2245

[14] Yan M C, Sun C, Xu J, et al. Stress corrosion of pipeline steel under occluded coating disbondment in a red soil environment [J]. Corros. Sci., 2015, 93: 27-38

[15] Liu Z Y, Wang X Z, Du C W, et al. Effect of hydrogen-induced plasticity on the stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in simulated soil environments [J]. Mater. Sci. Eng., A 2016, 658: 348-354

[16] Cui Z Y, Liu Z Y, Wang L W, et al. Effect of plastic deformation on the electrochemical and stress corrosion cracking behavior of X70 steel in near-neutral pH environment [J]. Mater. Sci. Eng., A 2016, 677: 259–273

[17] Li M C, Cheng Y F. Mechanistic investigation of hydrogen-enhanced anodic dissolution of X-70 pipe steel and its implication on near-neutral pH SCC of pipelines [J]. Electrochim. Acta., 2007, 52: 8111-8117

[18] Ma H C, Liu Z Y, Du C W, et al. Stress corrosion cracking of E690 steel as a welded joint in a simulated marine atmosphere containing sulphur dioxide [J]. Corros. Sci., 2015, 100: 627-641

[19] Wan H X, Du C W, Liu Z Y, et al. The effect of hydrogen on stress corrosion behavior of X65 steel welded joint in simulated deep sea environment [J]. Ocean Eng., 2016, 114: 216-223

[20] Liu Z Y, Du C W, Li C, et al. Stress corrosion cracking of welded API X70 pipeline steel in simulated underground water [J]. J. Mater. Eng. Perfor., 2013, 22: 2550-2556

[21] Liu Z Y, Lu L, Huang Y Z, et al. Mechanistic aspect of non-steady electrochemical characteristic during stress corrosion cracking of an X70 pipeline steel in simulated underground water [J]. Corros., 2014, 70: 678-685

[22] Liu Z Y, Du C W, Zhang X, et al. Effect of pH value on stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in acidic soil environment [J]. Acta Metall. Sin. (Eng. Lett.), 2013, 26: 489-496

[23] Liu Z Y, Li X G, Du C W, et al. Stress corrosion cracking behavior of X70 pipe steel in an acidic soil environment [J]. Corros. Sci., 2008, 50: 2251-2257

[24] Cheng Y F. Fundamentals of hydrogen evolution reaction and its implications on near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines [J]. Electrochim. Acta., 2007, 52: 2661-2667

[25] Liu Z Y, Cui Z Y, Li X G, et al. Mechanistic aspect of stress corrosion cracking of X80 pipeline steel under non-stable cathodic polarization [J]. Electrochim. Commun., 2014, 48: 127-129

[26] Liu Z Y, Li X G, Du C W, et al. Local additional potential for effect of strain rate on SCC of pipeline steel in an acidic soil solution [J]. Corros. Sci., 2009, 51: 2863-2871

[27] Liu Z Y, Wang C P, Du C W, et al. The influence of applied potential to the stress corrosion behavior of X80 pipeline steel in yingtan simulated soil solution [J]. Acta. Metall. Sin., 2011, 47: 1434-1439
(刘智勇，王长朋，杜翠薇等.外加电位对 X80 管线钢在鹰潭土壤模拟溶液中应力腐蚀行为的影响 [J]. 金属学报, 2011, 47: 1434-1439)

[28] Fan L, Liu Z Y, Du C W, et al. The relationship between high pH stress corrosion cracking mechanisms and potential of X80 pipeline steel [J]. Acta. Metall. Sin., 2013, 49: 689-698
(范林，刘智勇，杜翠薇等. X80 管线钢高 pH 应力腐蚀开裂机制与电位的关系 [J]. 金属学报, 2013, 49: 689-698)

[29] Liu Z Y, Li X G, Cheng Y F. Mechanistic aspect of near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines under cathodic polarization [J]. Corros. Sci., 2012, 55: 54-60

[30] Musienko A, Cailletaud G. Simulation of inter- and transgranular crack propagation in polycrystalline aggregates due to stress corrosion cracking [J]. Acta. Materi., 2009, 57: 3840-3855

[31] Lalvani S B, Lin X. A revised model for predicting corrosion of materials induced by alternating voltages [J]. Corros. Sci., 1996, 38: 1709-1719

[32] Marshakov A I, Ignatenko V E, Bogdanov R I, et al. Effect of electrolyte composition on crack growth rate in pipeline steel [J]. Corros. Sci., 2014, 83: 209-216

[33] Liu Z Y, Li X G, Cheng Y F. Understand the occurrence of pitting corrosion of pipeline carbon steel under cathodic polarization [J]. Electrochim. Acta., 2012, 60: 259-263

[34] Barbalat M, Lanarde L, Caron D, et al. Electrochemical study of the corrosion rate of carbon steel in soil: Evolution with time and determination of residual corrosion rates under cathodic protection [J]. Corros. Sci., 2012, 55: 246-253

[35] Liu Z Y, Zhai G L, Du C W, et al. The stress corrosion behavior of X70 steel in acidic soil simulated solution [J]. Acta. Metall. Sin., 2008, 44: 209-214
(刘智勇，翟国丽，杜翠薇等. X70 钢在酸性土壤模拟溶液中的应力腐蚀行为[J]. 金属学报, 2008, 44: 209-214)